



10/525252  
PCT/FR03/02550  
Rec'd PCT/PTO 22 FEB 2005  
REC'D 14 NOV 2003  
WIPO PCT

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

### COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 MAI 2003

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété Industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

#### DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU ET

**BEST AVAILABLE COPY**

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIETE  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
N° 11354\*01

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Remplir impérativement la 2ème page.

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W /190600

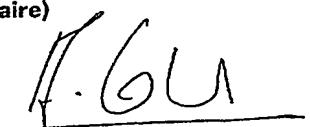
<b>REMISE EN MÉMOIRE</b> <b>DATE</b> <b>25 AOUT 2002</b> <b>LIEU</b> <b>69 INPI LYON</b>		<b>Réserve à l'INPI</b> <b>N° D'ENREGISTREMENT</b> <b>NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI</b> <b>DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE</b> <b>PAR L'INPI</b>		<b>0210519</b> <b>23 AOUT 2002</b>	
<b>Vos références pour ce dossier</b> <i>( facultatif )</i> BFF 02/0372					
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> <b>N° attribué par l'INPI à la télécopie</b>					
<b>21 NATURE DE LA DEMANDE</b>		<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>			
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>			
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		<b>N°</b> <b>N°</b>		<b>Date</b> <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> <b>Date</b> <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	
<b>Transformation d'une demande de brevet européen</b> <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/> <b>N°</b>		<b>Date</b> <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/>	
<b>32 TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) <b>ELIMINATION DES IONS METALLIQUES DES EFFLUENTS AQUEUX</b>					
<b>33 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b> <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		<b>Pays ou organisation</b> <b>Date</b> <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> <b>N°</b> <b>Pays ou organisation</b> <b>Date</b> <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> <b>N°</b> <b>Pays ou organisation</b> <b>Date</b> <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> <b>N°</b> <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>			
<b>34 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>			
<b>Nom ou dénomination sociale</b>		<b>CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.)</b>			
<b>Prénoms</b>					
<b>Forme juridique</b>					
<b>N° SIREN</b>		<input type="text"/>			
<b>Code APE-NAF</b>		<input type="text"/>			
<b>Adresse</b>	<b>3 rue Michel Ange</b>				
	<b>Code postal et ville</b>		<b>75794 PARIS CEDEX 16</b>		
<b>Pays</b>		<b>FRANCE</b>			
<b>Nationalité</b>					
<b>N° de téléphone ( facultatif )</b>					
<b>N° de télécopie ( facultatif )</b>					
<b>Adresse électronique ( facultatif )</b>					

**BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ**

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE 29 AOUT 2002		Réserve à l'INPI
DATE	29 AOUT 2002	
LIEU	69 INPI LYON	
		0210519
N° D'ENREGISTREMENT		
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		

DB 540 W /190500

<b>1 Vos références pour ce dossier : ( facultatif )</b>		BFF 02/0372
<b>2 MANDATAIRE</b>		
Nom		COLOMBET
Prénom		Alain
Cabinet ou Société		Cabinet LAVOIX
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	2 Place d'Estienne d'Orves
	Code postal et ville	75441 PARIS CEDEX 09
N° de téléphone ( facultatif )		01 53 20 14 20
N° de télécopie ( facultatif )		
Adresse électronique ( facultatif )		
<b>3 INVENTEUR (S)</b>		
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée
<b>4 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en deux versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
<b>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requise pour la première fois pour cette invention ( joindre un avis de non-imposition ) <input type="checkbox"/> Requise antérieurement à ce dépôt ( joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence ) :
Si vous avez utilisé l'imprimé « Suite », indiquez le nombre de pages jointes		
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE ( Nom et qualité du signataire )</b>		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>
Alain COLOMBET Cabinet LAVOIX CPI 95-0306 		

5 [0001] La présente invention concerne un nouveau procédé permettant l'élimination de métaux sous forme ionique, en solution dans l'eau ou tout milieu à aqueux, par chimisorption sur une charge solide comprenant un métal recouvert d'hydrogène.

10 [0002] La présence de métaux dans les effluents aqueux des usines chimiques, pétrochimiques, agrochimiques, pharmaceutiques, plastiques, métallurgiques, etc... présente des dangers maintenant connus tant pour l'environnement que pour la santé humaine et animale. Ces rejets métalliques sont en effet souvent nocifs en tant que tels mais aussi lorsqu'ils viennent au contact des réseaux d'alimentation en eau, 15 notamment en eau potable, et des nappes phréatiques.

20 [0003] Parmi les risques encourus par la présence de métaux à l'état de trace dans les réseaux d'alimentation en eau destinée à la population, on peut citer à titre d'exemple les maladies pouvant résulter de l'ingestion par l'homme de traces de plomb (saturnisme), de cadmium (protéinurie, itaï-itaï au Japon), d'aluminium (Elseihmer), de mercure (maladie de Minamata au Japon), de chrome VI (cancer), etc...

25 [0004] Au niveau mondial, les législations sont de plus en plus sévères au regard des teneurs en métaux dans les divers effluents aqueux produits par l'industrie et dans les réseaux d'alimentation en eau. Par exemple, la législation européenne est particulièrement sévère et donne des valeurs de plus en plus faibles pour les teneurs en métaux. À titre d'illustration, les teneurs tolérées dans les rejets industriels aqueux sont toutes inférieures au ppm (parties par million en poids). Dans l'eau potable, cette teneur ne doit pas dépasser 50 ppb (parties par milliard en poids) pour le plomb ou le chrome, 5 ppb pour le cadmium et doit même 30 être inférieure à 1 ppb pour le mercure.

**[0005]** Il est donc important de pouvoir disposer de méthodes permettant de réduire la teneur de ces métaux dans les effluents aqueux, dans les eaux résiduaires et d'une façon générale dans l'eau, au moins au niveau des normes définies par les réglementations en vigueur ou à venir.

5 **[0006]** Les procédés actuels d'élimination des métaux des effluents aqueux font par exemple appel à la précipitation sous forme d'hydroxydes ou de sulfures ou à la co-précipitation avec l'aluminium, le fer ou d'autres sels. Un des inconvénients majeur de ces différents procédés est le traitement des boues résiduelles qu'ils engendrent.

10 **[0007]** De plus, ces procédés font appel à des méthodes de physisorption ou d'échange ioniques et ne sont par conséquent relatives qu'à un type d'ion. En outre toutes ces méthodes sont réversibles, ce qui implique que des très faibles teneurs en métaux dans les effluents traités sont difficilement atteignables.

15 **[0008]** Les procédés utilisant la technique de cémentation (assimilable à une réaction d'oxydo-réduction entre le métal sous forme ionique à éliminer et un métal zéro-valent) ne sont pas acceptables : les effluents aqueux traités contiennent des concentrations non négligeables en produits issus de la cémentation.

20 **[0009]** Il existe donc une demande pour une méthode efficace de réduction de la teneur en contaminants métalliques présents dans les effluents aqueux de toutes natures, la dite réduction permettant d'atteindre des teneurs voisines voire inférieures à celles définies par les diverses réglementations en vigueur.

25 **[0010]** Un autre but de la présente invention consiste à fournir une méthode efficace, relativement peu onéreuse et de mise en œuvre aisée, pour réduire la teneur en contaminants métalliques présents dans les effluents aqueux de toutes natures.

30 **[0011]** Un autre but de la présente invention consiste à fournir une méthode pour réduire la teneur en contaminants métalliques présents dans les effluents aqueux de toutes natures, sans engendrer de

rejets importants et difficiles à traiter, et sans rejeter dans l'effluent traité des métaux, éléments ou particules générés lors du procédé de traitement.

5 [0012] Il a maintenant été découvert que les buts précédemment définis peuvent être atteints en totalité ou en partie, grâce au procédé de l'invention dont la description suit. Le procédé selon la présente invention permet en particulier de s'affranchir d'équipement électrique, souvent coûteux, et des problèmes de traitements de boues, souvent coûteux et difficiles à mettre en œuvre.

10 [0013] Ainsi, la présente invention a pour objet un procédé permettant l'élimination, ou tout au moins la réduction à des niveaux très bas, des métaux présents sous forme ionique dans les milieux aqueux.

15 [0014] Plus précisément, la présente invention concerne un procédé de réduction de la teneur en métaux sous forme ionique présents dans les effluents aqueux, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de :

- a) mise en contact du dit effluent aqueux, comprenant au moins un métal  $M_i$  sous forme ionique, avec au moins un métal  $M_h$  ; et
- b) récupération du dit effluent aqueux.

20 [0015] Le procédé revendiqué fait appel à la chimisorption des ions métalliques, en solution dans le milieu aqueux pollué, par un métal  $M_h$ , le dit métal  $M_h$  étant recouvert d'hydrogène avant et/ou pendant la mise en contact avec le ou les ions métalliques  $M_i$ .

25 [0016] Par "métal recouvert d'hydrogène", on entend un métal recouvert partiellement ou totalement par au moins une couche d'hydrogène. Il est en effet connu que les métaux possèdent une aptitude plus ou moins grande à adsorber de l'hydrogène à leur surface. Le métal  $M_h$  recouvert d'hydrogène utilisé dans la présente invention est un métal ayant subi un traitement de sorte que de l'hydrogène soit adsorbé, en totalité ou partiellement, sur le dit métal.

[0017] Un tel métal recouvert d'hydrogène (dénommé plus simplement  $M_h$  dans la suite de la présente description, sauf indication contraire) peut être obtenu selon de nombreuses méthodes connues en soi. Une méthode couramment utilisée consiste à faire passer un flux 5 d'hydrogène gazeux sur la surface d'un métal. D'autres méthodes font appel à des traitements du métal par des sources d'hydrogène, comme par exemple l'hydrazine et ses dérivés, le borohydure de sodium ou de potassium, l'urée et ses dérivés, etc...

[0018] Une autre méthode encore, connue sous le nom de 10 méthode de Raney, consiste, à partir d'une poudre d'alliage du métal avec de l'aluminium, à extraire l'aluminium par une base forte en solution dans l'eau, puis, après lavage à chaud, à filtrer et conserver la poudre obtenue en milieu aqueux légèrement basique, sous atmosphère neutre. À titre 15 d'exemple, le nickel préparé selon cette méthode (nickel de Raney) est commercial, et peut être utilisé directement dans le procédé de la présente invention.

[0019] Toutes ces méthodes et d'autres encore sont parfaitement connues de l'homme du métier ou sont facilement accessibles dans la littérature brevet, les publications scientifiques, les 20 résumés des "Chemical Abstracts", ou encore par l'internet.

[0020] Le métal  $M_h$  utile pour le procédé de la présente invention est donc un métal traité par l'hydrogène ou encore susceptible de fixer des atomes d'hydrogène. Le métal  $M_h$  peut ainsi comprendre un ou plusieurs métaux choisis parmi les métaux de transition, en particulier 25 parmi les éléments des colonnes Ib, IIB, IIIB, IVB, VB, VIb, VIIb et VIII de la classification périodique des éléments. De préférence ce métal est choisi parmi les éléments des colonnes Ib, VIIb et VIII de la classification périodique des éléments, de préférence encore parmi les éléments de la colonne VIII de la dite classification périodique, c'est-à-dire parmi le fer, le 30 ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium et le platine. De manière tout à fait avantageuse, le métal est choisi parmi

le nickel, le cobalt, le palladium, l'iridium, le ruthénium, le rhodium et le platine. Des résultats tout à fait satisfaisants ont été obtenus lorsque le métal  $M_h$  comprend du nickel.

**[0021]** Le métal  $M_h$  utilisable pour chimisorber les ions du ou des métaux  $M_i$  présents dans les effluents aqueux peut être utilisé seul ou en association avec d'autres métaux ou encore sous forme d'alliages avec d'autres métaux de la classification périodique des éléments. On peut notamment utiliser des alliages cobalt/nickel, palladium/nickel, nickel/étain, et autres.

**[0022]** Le métal  $M_h$  engagé dans le procédé de la présente invention peut être utilisé seul, en solution colloïdale ou encore déposé sur un support solide. Il convient en effet de pouvoir séparer aisément, après traitement, l'effluent aqueux d'une part et d'autre part le métal  $M_h$  comprenant les contaminants  $M_i$  chimisorbés. Une telle séparation peut être réalisée aisément selon des techniques connues en soi, telles que filtration, décantation, centrifugation, effet magnétique pour les métaux ferromagnétiques, etc...

**[0023]** Lorsque le métal  $M_h$  est déposé sur un support solide, ce dernier est de préférence, mais de manière non limitative, un support divisé, préparé à partir d'un ou plusieurs éléments des colonnes II, III ou IV de la classification périodique des éléments, tels que carbone, aluminium, silicium, titane, sous forme d'oxydes ou non, seuls ou en combinaison. Ainsi, le support solide sur lequel est déposé le (ou les) métal (métaux)  $M_h$  est par exemple choisi parmi le charbon actif, l'alumine, la silice, le dioxyde de titane, les zéolites, les tamis moléculaires et leurs mélanges. En règle générale, les supports des métaux  $M_h$  utilisables dans le cadre de la présente invention sont connus et couramment utilisés, notamment en tant que supports de catalyseurs des réactions de catalyse hétérogène en chimie organique et inorganique.

**[0024]** Le métal  $M_h$  (recouvert d'hydrogène ou non) peut être déposé avant ou après adsorption d'hydrogène, ou encore la phase

d'adsorption d'hydrogène peut être réalisée de manière concomitante avec la phase de dépôt du métal sur le support. Le dépôt du métal  $M_h$  (recouvert d'hydrogène ou non) peut être réalisé par toute technique connue de l'homme du métier et en particulier par imprégnation ou 5 échange à partir de ses sels minéraux ou de complexes moléculaires. Les sels déposés sont décomposés par traitement sous flux de gaz réducteur, oxydant ou neutre, à température adaptée, avantageusement comprise entre 0°C et 1000°C, de préférence entre 20°C et 800°C, selon la nature du métal et la nature du gaz employé.

10 [0025] Selon une variante préférée de l'invention, le métal, supporté ou non, est recouvert d'hydrogène puis mis en contact avec l'effluent aqueux contenant le ou les métaux sous forme ionique, et dont on cherche à réduire la teneur. L'utilisation du métal recouvert d'hydrogène est préférable pour une meilleure action du procédé. La 15 présence d'hydrogène recouvrant partiellement ou totalement le métal n'est cependant pas indispensable, la charge à traiter pouvant éventuellement contenir une ou plusieurs sources d'hydrogène, comme de l'hydrazine ou ses dérivés, du borohydrure de sodium, de potassium, etc... voire d'autres sources d'hydrogène comme définies plus haut.

20 [0026] Selon une alternative, le métal peut être recouvert d'hydrogène *in situ*, c'est-à-dire pendant l'opération même de chimisorption, en apportant par exemple une source d'hydrogène externe, notamment par passage d'un courant d'hydrogène sur le métal supporté, à une pression d'hydrogène comprise par exemple entre 0,5 et 100 bars 25 (50 à 10000 kPa). L'avantage d'une telle adsorption d'hydrogène *in situ* est qu'il n'est pas nécessaire de procéder au remplacement du métal, lorsque la totalité de l'hydrogène adsorbé sur le métal a été consommé. Il a également été observé pour certains métaux, comme le nickel par exemple, que l'hydrogène adsorbé provient des molécules d'eau elles-mêmes contenues dans l'effluent aqueux à traiter. Il s'ensuit que le métal 30

peut s'auto-régénérer pendant l'opération de traitement de l'effluent aqueux.

**[0027]** Ainsi, le procédé selon la présente invention consiste à mettre en contact un effluent aqueux comprenant un ou plusieurs métaux  $M_i$  sous forme ionique, sur un métal  $M_h$ , recouvert totalement ou partiellement d'hydrogène. Sans entrer dans des considérations mécanistiques détaillées, les ions métalliques  $M_i$ , au contact de l'hydrogène porté par le métal  $M_h$ , sont chimisorbés sur ou au voisinage du métal  $M_h$ . Par chimisorption, et c'est ce qui caractérise la présente invention, on entend la création d'une liaison chimique particulière, entre le métal à éliminer et le métal (ou au voisinage du métal) supporté. Il ne s'agit pas d'une physisorption qui est un phénomène le plus souvent équilibré et qui ne permet pas d'atteindre les très bas niveaux de métaux dans l'eau qui constituent le résultat spectaculaire de la présente invention.

**[0028]** Dans le procédé selon l'invention, les ions métalliques  $M_i$  présents dans l'effluent aqueux sont par conséquent fixés sur le métal  $M_h$  (ou son support) par une liaison chimique forte, et sont ainsi éliminés de l'effluent aqueux. Le procédé de la présente invention est par conséquent particulièrement efficace, de mise en œuvre aisée et d'un coût particulièrement avantageux en comparaison avec les autres méthodes de dépollution connues à ce jour.

**[0029]** Le procédé de la présente invention (processus de chimisorption) peut en outre être amélioré lorsque le support du métal  $M_h$ , et/ou le métal  $M_h$  lui-même, possède(nt) une grande surface spécifique. Ceci permet une première adsorption des grosses quantités d'ions métalliques présentes dans l'effluent aqueux, avant d'affiner le processus par chimisorption sur le métal  $M_h$ .

**[0030]** Le procédé peut être conduit à diverses températures, généralement comprises cependant entre environ 0°C et environ 200°C. Le procédé selon l'invention est notamment efficace à température

ambiante ou à des températures proches de la température ambiante, ce qui représente un avantage économique et environnemental certain pour le traitement d'effluents industriels et de l'eau en général. Ainsi des températures comprises entre environ 0°C et environ 80°C sont tout à fait adaptées au procédé de l'invention, bien que des températures inférieures ou supérieures soient envisageables, auxquels cas il peut s'avérer nécessaire de travailler sous pression, sans que cela nuise au procédé revendiqué.

[0031] De même, il n'y a pas de limitation théorique à la valeur de pH de l'effluent aqueux à traiter, pour autant que les dits ions métalliques  $M_i$  sont solubles dans le milieu aqueux. Le procédé de la présente invention permet le traitement d'effluents aqueux neutres, acides et basiques, voire très acides ou très basiques. Il conviendra de veiller cependant à ce que l'acidité ou la basicité de l'effluent aqueux ne vienne attaquer chimiquement le métal  $M_h$ . Ainsi le procédé de l'invention pourra être mis en œuvre, sans difficultés majeures, avec des effluents aqueux dont la valeur de pH est comprise entre environ 1 et environ 14.

[0032] Le procédé de la présente invention permet de manière tout à fait inattendue de traiter efficacement et aisément des effluents aqueux comprenant un ou plusieurs métaux  $M_i$  sous forme ionique. Les métaux  $M_i$  sous forme ionique dont la teneur peut être réduite drastiquement par le procédé selon la présente invention sont les diverses formes ioniques de l'ensemble des métaux et métalloïdes de la classification périodique des éléments.

[0033] Ainsi les métaux  $M_i$  qui peuvent être chimisorbés par le procédé de l'invention sont les formes ioniques des éléments ou des combinaisons des éléments choisis parmi le scandium, l'yttrium, le lanthane, l'actinium, le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le technétium, le rhénium, le fer, le ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or,

le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium, le silicium, le germanium, l'étain, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le tellure, le polonium, l'iode, l'astate, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le samarium, l'europium, le 5 gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium, le lutétium, le thorium, le protactinium, l'uranium, le neptunium, le plutonium, l'américium, le curium, le berkélium, le californium, l'einsteinium, le fermium, le mendélévium, le nobélium et le lawrencium.

**[0034]** Parmi les métaux listés dans le paragraphe précédent, 10 on peut citer notamment le scandium, l'yttrium, le lanthane, l'actinium, le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le molybdène, le tungstène, le technétium, le rhénium, le ruthénium, l'osmium, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, l'or, le mercure, le gallium, l'indium, le thallium, le silicium, le germanium, l'étain, 15 l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le tellure, le polonium, l'iode, l'astate, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le samarium, l'europium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium, le lutétium, le thorium, le protactinium, l'uranium, le neptunium, 20 le plutonium, l'américium, le curium, le berkélium, le californium, l'einsteinium, le fermium, le mendélévium, le nobélium et le lawrencium.

**[0035]** Le procédé de l'invention est particulièrement adapté pour le traitement d'effluents aqueux comprenant, sous forme ionique, un ou plusieurs des éléments choisis parmi le scandium, l'yttrium, le lanthane, 25 l'actinium, le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le technétium, le rhénium, le fer, le ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium, 30 le silicium, le germanium, l'étain, le plomb, l'arsenic, l'antimoine,

le bismuth, le sélénium, le tellure, le polonium, l'iode, l'astate, le cérium, le l'europium, l'uranium, le neptunium et le plutonium.

**[0036]** Plus particulièrement, les métaux présents dans les effluents aqueux sous forme ionique dont la teneur peut être réduite 5 drastiquement par le procédé selon la présente invention sont les ions des éléments ou des combinaisons des éléments choisis parmi le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le polonium, le cérium, l'uranium, 10 le neptunium, et le plutonium ; notamment choisi parmi le titane, le vanadium, le nickel, le platine, l'or, le mercure, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le polonium, l'uranium, le neptunium, et le plutonium.

**[0037]** Le procédé de la présente invention est tout 15 particulièrement avantageusement utilisé pour l'élimination, ou tout au moins la réduction de la teneur dans les effluents aqueux, des ions des métaux ou des combinaisons des métaux choisis parmi l'étain, le chrome, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le cadmium, le mercure, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le sélénium, le polonium, l'uranium, le neptunium, et 20 le plutonium.

**[0038]** Il doit être entendu dans la présente invention que le procédé revendiqué est également efficace pour l'ensemble des isotopes des métaux présents sous forme d'ions dans les effluents aqueux. En particulier, le procédé selon la présente invention peut avantageusement 25 être utilisé pour la réduction de la teneur, voir l'élimination d'ions radioactifs, comme par exemple les ions à base de cobalt, d'uranium, de neptunium et de plutonium radioactifs.

**[0039]** Les métaux  $M_i$  sous forme ionique contenus dans les effluents aqueux, et tels qu'ils viennent d'être définis, peuvent être 30 présents à l'état de cations, c'est-à-dire chargés de une ou plusieurs charges positives (toutes valences possibles selon l'environnement

électronique du métal considéré) ou bien encore de une ou plusieurs charges négatives (toutes valences possibles selon l'environnement électronique du métal considéré). On peut citer à titre d'exemple et de manière non limitative les ions  $\text{Cd}^{2+}$ , les ions  $\text{Ni}^{2+}$ , les ions  $\text{Co}^{2+}$  et les ions  $\text{Fe}^{3+}$ .

5 [0040] Les métaux  $M_h$  peuvent également être présents dans l'effluent aqueux sous forme ionique, cationique ou anionique, et combinés à d'autres éléments comme par exemple l'oxygène. Des exemples de tels ions de métaux combinés sont entre autres les ions  $\text{UO}_2^{2+}$ , les ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , et les ions  $\text{AsO}_4^{3-}$ .

10 [0041] Les effluents aqueux dont on souhaite réduire la teneur en ions métalliques  $M_h$  peuvent bien entendu contenir un ou plusieurs ions contaminants tels que définis précédemment. Le procédé selon la présente invention permet le traitement d'effluents aqueux 15 chargés en chrome et vanadium, en uranium et plutonium, mais aussi en fer, cobalt et nickel, par exemple.

12 [0042] Il n'existe pas de contrainte théorique en général dans le choix du métal  $M_h$  à utiliser en fonction du métal  $M_i$  à éliminer. On pourra par exemple avantageusement utiliser le nickel pour traiter des 20 effluents aqueux chargés en nickel et/ou en cobalt, ou du palladium recouvert d'hydrogène pour le traitement d'effluents chargés en fer et/ou cuivre. Ces exemples sont donnés sans limitation aucune et n'ont pour but que de démontrer l'universalité du procédé de l'invention.

13 [0043] La cinétique de réduction de la teneur en ions dans 25 les effluents aqueux dépend de nombreux facteurs, et notamment de la nature de l'effluent aqueux à traiter, de la concentration initiale en métaux, de la concentration finale souhaitée, mais aussi de la nature et de la quantité du métal  $M_h$  mis en œuvre. La cinétique dépendra également de l'agitation du milieu et/ou encore de la surface spécifique du solide 30 comprenant le métal  $M_h$ . La création de la liaison entre le métal  $M_i$  et le métal  $M_h$  est très rapide, voire immédiate dès la mise en contact ; la

cinétique globale du traitement de l'effluent aqueux dépend par conséquent de la probabilité des contacts entre les ions métalliques  $M_i$  et le métal  $M_h$ .

**[0044]** Le procédé de la présente invention permet 5 notamment de traiter des effluents aqueux dont la concentration en ions métalliques contaminants  $M_i$  est de l'ordre de 10000 ppm voire au-delà. Bien entendu, le procédé de l'invention permet de traiter des effluents dont la concentration en contaminants  $M_i$  est bien inférieure, jusqu'à quelques ppm ou moins.

**[0045]** Après traitement selon le procédé de l'invention, la 10 concentration en ions métalliques  $M_i$  dans l'effluent aqueux peut atteindre des valeurs de l'ordre du ppb à quelques centaines de ppb, selon la quantité de métal  $M_h$  employé, la durée de contact, etc. Bien entendu, le procédé de l'invention peut être mis en œuvre dans des conditions telles 15 que la concentration finale en ions métalliques  $M_i$  dans l'effluent aqueux après traitement soit fixée aux alentours du ppm voir à quelques ppm, quelques dizaines, centaines voire milliers de ppm, en fonction du degré de pureté recherché ou imposé.

**[0046]** L'effluent aqueux contenant les ions métalliques  $M_i$  20 dont on veut réduire le teneur, voire éliminer la présence, peut être de tout type, pour autant qu'il permette une solubilisation totale des dits ions métalliques  $M_i$ . Ainsi l'effluent aqueux peut être l'eau, par exemple l'eau des nappes phréatiques, de ruissellement, des réseaux de distribution d'eau, des eaux industrielles, des eaux usées, mais aussi tous types de 25 boues et rejets industriels. Le milieu aqueux peut ainsi être homogène ou hétérogène, comporter des particules en suspension, etc. Dans ce dernier cas, il peut être avantageux de procéder à un filtrage de l'effluent aqueux avant la mise en œuvre du procédé selon l'invention, bien que cela ne soit nécessaire en aucune façon.

**[0047]** Selon la nature de l'effluent aqueux à traiter et la 30 teneur en ions métalliques  $M_i$ , le procédé de la présente invention peut

être mis en œuvre plusieurs fois de manière consécutive. L'effluent aqueux traité par le procédé de l'invention peut à nouveau être engagé pour une plusieurs fois dans le procédé de l'invention, aux fins notamment d'obtenir une concentration finale en ions métalliques  $M_h$  la plus réduite possible, voire l'élimination complète du contaminant.

[0048] Le procédé de l'invention peut également être mis en œuvre au moins une fois avant ou après d'autres traitements visant à réduire ou éliminer les contaminants dans les effluents aqueux. Il est par exemple possible d'envisager de réduire de très fortes concentrations en contaminants par des techniques connues (comme la précipitation, modification du pH), puis de mettre en œuvre le procédé de l'invention comme technique d'affinage ou de finissage pour atteindre des concentrations très faibles en contaminants, voire l'élimination des contaminants. Alternativement, ou conjointement, le procédé de l'invention peut être utilisé pour réduire grossièrement la concentration en ions métalliques  $M_h$ , puis une autre technique de finition peut être mise en œuvre pour atteindre les concentrations très basses souhaitées. L'ensemble de ces combinaisons comprenant au moins un traitement avec le procédé revendiqué est compris dans le champ de la présente invention.

[0049] Comme indiqué plus haut, le métal  $M_h$  mis en œuvre dans le procédé de l'invention peut être utilisé tel quel ou bien déposé sur un support. De manière avantageuse, le métal  $M_h$ , supporté ou non peut être inclus dans un réceptacle, dispersé dans une matrice, etc., afin d'en faciliter la manutention et l'emploi. Le réceptacle ou la matrice (ou autre) peuvent être à base de métal et/ou de matières inorganiques et/ou organiques (polymères par exemple) de formes et de porosité variables. Le métal  $M_h$ , supporté ou non, éventuellement dans un réceptacle et/ou dispersé dans une matrice, peut ainsi être proposé commercialement sous la forme d'un kit de dépollution d'effluents aqueux. Un tel kit de dépollution fait également partie de la présente invention.

[0050] Les kits de dépollution sont par exemple des blocs solides de toutes formes et de toutes tailles comprenant un ou plusieurs métaux  $M_h$ , destinés à être déposé dans des cuves ou des canalisations d'effluents aqueux à dépolluer, ou encore sous forme de filtres de tailles et 5 d'épaisseurs variables, prêts à l'emploi, pouvant être installés à l'entrée, ou à la sortie, ou encore à l'intérieur, de canalisations, de vannes, de robinets, ou encore directement dans les orifices, ouvertures ou goulots des récipients contenant les effluents aqueux à traiter.

[0051] Comme indiqué précédemment, au cours du 10 traitement de l'effluent aqueux par le procédé de la présente invention, les ions métalliques  $M_i$  sont fixés sur ou au voisinage du métal  $M_h$ , par une liaison chimique, sous forme métallique non ionique. Il est ainsi possible, par des moyens mécaniques et/ou physiques et/ou chimiques connus en soi, de séparer le ou les métaux qui sont venus se fixer sur le métal  $M_h$ . 15 Cette technique peut s'avérer tout à fait avantageuse, notamment du point de vue économique, lorsque les contaminants des effluents aqueux sont des métaux chers ou précieux. Il est ainsi possible de récupérer, sous forme métallique, par exemple du platine, de l'or, de l'argent, du cadmium qui se trouvaient sous forme ionique dans les effluents aqueux avant le 20 traitement par le procédé de la présente invention.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée en aucune façon.

25 **Exemple 1 : Réduction de la teneur en arsenic d'une solution aqueuse**

Une solution aqueuse (60 g) d'arsenic sous forme ionique préparée à partir d'un oxyde d'arsenic ( $As_2O_3$ ), correspondant à 340 ppm en poids d'arsenic par poids de solution, est mise en contact avec une quantité de nickel de Raney (commercialisé par la société ACROS) 30 correspondant à 0,02 g de nickel par gramme de solution.

Après 3 heures d'agitation, le solide est éliminé de la solution par

filtration.

La concentration finale en arsenic contenue dans la solution est mesurée par analyse ICP ("Inductively Coupled Plasma"), c'est-à-dire par spectrométrie d'émission plasma à couplage inductif. L'analyse ICP, dont le seuil de détection de l'arsenic est de 5 ppm (en poids d'arsenic par poids de solution), ne révèle plus d'arsenic dans la solution.

**Exemple 2 : Test dynamique de la réduction de la teneur en cadmium d'une solution aqueuse**

10 Dans une colonne de 1 cm de diamètre est insérée une pastille de nickel de Raney (ACROS) de 1 cm d'épaisseur. Sous flux d'argon, on force le passage, au travers de cette pastille, de 250 mL d'une solution de chlorure de cadmium ( $\text{CdCl}_2$ ) titrant 1 ppm de cadmium en poids. Le débit en sortie de colonne est fixé à 10 mL/minute.

15 La teneur, mesurée par ICP, en ions cadmium dans la solution en sortie de colonne est inférieure à 30 ppb.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de réduction de la teneur en métaux sous forme ionique présents dans les effluents aqueux, caractérisé en ce qu'il 5 comprend les étapes de :

- a) mise en contact du dit effluent aqueux, comprenant au moins un métal  $M_i$  sous forme ionique, avec au moins un métal  $M_h$  ; et
- b) récupération du dit effluent aqueux.

10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dit métal  $M_h$  est recouvert d'hydrogène, totalement ou partiellement, avant et/ou pendant la mise en contact avec le ou les ions métalliques  $M_i$ .

15 3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal  $M_h$  comprend un ou plusieurs métaux choisis parmi les éléments des colonnes Ib, IIB, IIIB, IVB, VB, VIb, VIIb et VIII de la classification périodique des éléments.

20 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal  $M_h$  comprend un ou plusieurs métaux choisis parmi les éléments des colonnes Ib, VIIb et VIII de la classification périodique des éléments.

25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal  $M_h$  comprend un ou plusieurs métaux choisis parmi le fer, le ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium et le platine.

30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal  $M_h$  comprend un ou plusieurs

métaux choisis parmi le nickel, le cobalt, le palladium, l'iridium, le ruthénium, le rhodium et le platine.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 précédentes, caractérisé en ce que le métal  $M_h$  comprend du nickel.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal  $M_h$  est recouvert d'hydrogène, totalement ou partiellement, avant la mise en contact avec les ions 10 métalliques  $M_i$  présents dans l'effluent aqueux.

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le métal  $M_h$  est recouvert d'hydrogène, totalement ou partiellement, pendant la mise en contact avec les ions métalliques  $M_i$  présents dans 15 l'effluent aqueux.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les ions métalliques  $M_i$  sont les formes 20 ioniques des éléments ou des combinaisons des éléments choisis parmi le scandium, l'yttrium, le lanthane, l'actinium, le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantal, le chrome, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le technétium, le rhénium, le fer, le ruthénium, l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le 25 gallium, l'indium, le thallium, le silicium, le germanium, l'étain, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le tellure, le polonium, l'iode, l'astate, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhium, le samarium, l'europtium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium, le lutétium, le thorium, le protactinium, 30 l'uranium, le neptunium, le plutonium, l'américium, le curium, le berkélium,

le californium, l'einsteinium, le fermium, le mendélévium, le nobélium et le lawrencium, seuls ou en mélange.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 5 précédentes, caractérisé en ce que les ions métalliques  $M_i$  sont les formes ioniques des éléments ou des combinaisons des éléments choisis parmi le scandium, l'yttrium, le lanthane, l'actinium, le titane, le zirconium, le hafnium, le vanadium, le niobium, le tantale, le chrome, le molybdène, le tungstène, le manganèse, le technétium, le rhénium, le fer, le ruthénium, 10 l'osmium, le cobalt, le rhodium, l'iridium, le nickel, le palladium, le platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le gallium, l'indium, le thallium, le silicium, le germanium, l'étain, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le tellure, le polonium, l'iode, 15 l'astate, le cérium, le leuropium, l'uranium, le neptunium et le plutonium, seuls ou en mélange.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les ions métalliques  $M_i$  sont les formes ioniques des éléments ou des combinaisons des éléments choisis parmi le titane, le vanadium, le chrome, le manganèse, le fer, le cobalt, le nickel, le 20 platine, le cuivre, l'argent, l'or, le zinc, le cadmium, le mercure, l'aluminium, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth, le sélénium, le polonium, le cérium, l'uranium, le neptunium, et le plutonium, seuls ou en mélange.

25

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les ions métalliques  $M_i$  sont les formes ioniques des éléments ou des combinaisons des éléments choisis parmi l'étain, le chrome, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc, le cadmium, le 30 mercure, le plomb, l'arsenic, l'antimoine, le sélénium, le polonium, l'uranium, le neptunium, et le plutonium, seuls ou en mélange.

14. Procédé selon l'une quelconque de revendications précédentes, caractérisé en ce que le métal  $M_h$  est déposé sur un support.

5 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est réalisé à des températures comprises entre environ 0°C et 200°C, plus particulièrement entre environ 0°C et environ 80°C.

10 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre avec des effluents aqueux dont la valeur de pH est comprise entre environ 1 et environ 14.

15 17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'effluent aqueux à traiter est l'eau des nappes phréatiques, de ruissellement, des réseaux de distribution d'eau, ou encore les eaux industrielles, les eaux usées, les boues et les rejets industriels.

20 18. Kit de dépollution comprenant au moins un métal  $M_h$ , destiné à être mis en œuvre dans le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 17.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1/1.

(À fournir dans le cas où les demandeurs et  
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DR 113 W / 270601

Vos références pour ce dossier ( facultatif )	BFF 02/0372
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL	02 10519
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)	
Elimination des ions métalliques des effluents aqueux	

LE(S) DEMANDEUR(S) :

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S)

DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :

<b>1</b>	Nom		BASSET		
	Prénoms		Jean Marie		
Adresse	Rue		18 bis chemin Gilliard		
	Code postal et ville		69300 CALUIRE		FRANCE
Société d'appartenance ( facultatif )					
<b>2</b>	Nom		CODARD		
	Prénoms		Grégory		
Adresse	Rue		185 rue de la laurençonnaire		
	Code postal et ville		42800 GENILAC		FRANCE
Société d'appartenance ( facultatif )					
<b>3</b>	Nom		CANDY		
	Prénoms		Jean Pierre		
Adresse	Rue		138 chemin de Crépieux		
	Code postal et ville		69300 CALUIRE		FRANCE
Société d'appartenance ( facultatif )					

S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.

DATE ET SIGNATURE(S)

DU (DES) DEMANDEUR(S)

OU DU MANDATAIRE

(Nom et qualité du signataire)

Paris, le 6 février 2003

Ph. BLOT  
n° 98-0404

*Philippe Blot*

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**